

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-015096

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/38

B01J 37/02

(21)Application number : 10-189220

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 03.07.1998

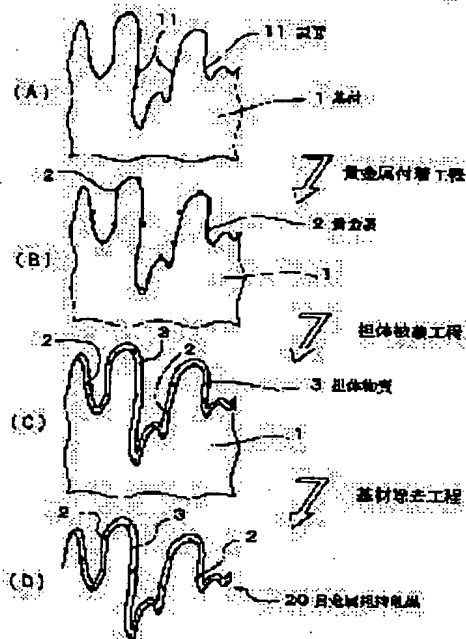
(72)Inventor : GOTO YASUTOMO  
FUKUSHIMA YOSHIAKI  
WAKAYAMA HIROAKI  
INAGAKI SHINJI

## (54) PRODUCTION OF CATALYST

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst characterized by that a catalyst component such as a noble metal or the like is arranged in a lightly dispersed manner in the carrier and excellent in durability.

SOLUTION: A noble metal bonding process for dispersing and bonding a noble metal 2 to the surface 11 of a base material 1, a carrier coating process coating the noble metal 2 with a carrier substance 3 and a base material removing process removing the porous base material 1 are performed to obtain a noble metal supported catalyst 20 wherein the noble metal 2 is supported on the carrier substance 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY ✓

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-15096  
(P2000-15096A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーコード (参考)
B 0 1 J 23/38		B 0 1 J 23/38	M 4 G 0 6 9
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平10-189220

(22) 出願日 平成10年7月3日 (1998.7.3)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 後藤 康友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福岡 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100079142

弁護士 高橋 祥泰 (外1名)

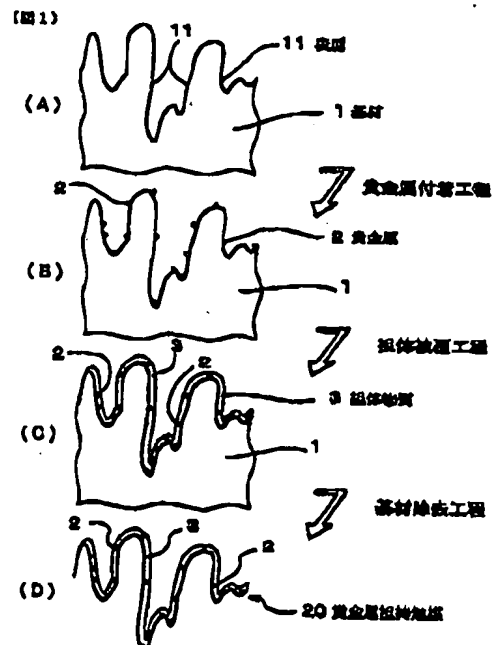
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 担体に対して貴金属等の触媒成分が高分散配置されており、かつ耐久性の優れた触媒の製造方法を提供すること。

【解決手段】 基材1の表面11に貴金属2を分散付着させる貴金属付着工程と、該貴金属2の上に担体物質3を被覆する担体被覆工程と、その後、上記多孔質基材1を除去する基材除去工程とを行ない、上記担体物質3に上記貴金属2を担持してなる貴金属担持触媒20を得ること。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程と、該触媒成分の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、その後、上記基材を除去する基材除去工程とを行ない、上記担体物質に上記触媒成分を担持してなる触媒を得ることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】 多孔質基材の孔壁表面に触媒成分としての貴金属を分散付着させる貴金属付着工程と、該貴金属の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、その後、上記多孔質基材を除去する基材除去工程とを行ない、上記担体物質に上記貴金属を担持してなる貴金属担持触媒を得ることを特徴とする貴金属担持触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、貴金属等の触媒成分が高分散され、かつ耐久性に優れた触媒の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】貴金属担持触媒としては、従来、ゼオライトのような酸点を有する多孔体の担体物質に、貴金属塩の溶液を用いて含浸担持、もしくはイオン交換担持したものが数多く報告されている。しかしながら、ゼオライトのように酸点、つまりイオン交換サイトが多いものにおいては、水熱耐久試験を行うと、脱A1（ゼオライト構造中の4配位が6配位になる）による担体物質の結晶構造の破壊により、担体物質に担持した貴金属が粒子成長しやすいという問題がある。そこで、例えば、特開平4-176337号公報には、Si/A1比が40以上1000未満の高シリカゼオライトの担体物質に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。Si/A1比の大きなゼオライトは、脱A1に基づく貴金属の粒子成長が抑制される。

## 【0003】

【解決しようとする課題】しかし、Si/A1比の大きなゼオライトでは、少ないイオン交換サイトに貴金属の担持が集中するために、貴金属を高分散に担持することが困難である。また、ゼオライト上では貴金属が動きやすいために、粒子成長が生じ易く、耐久性に優れているとは言い難い。

【0004】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、担体に対して貴金属等の触媒成分が高分散配置されており、かつ耐久性の優れた触媒の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、基材の表面に触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程と、該触媒成分の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、その後、上記基材を除去する基材除去工程とを行ない、上記担体物質に上記触媒成分を担持してなる触媒を得ることを特徴とする触媒の製造方法にある。

【0006】また、請求項2の発明は、多孔質基材の孔壁表面に触媒成分としての貴金属を分散付着させる貴金属付着工程と、該貴金属の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、その後、上記多孔質基材を除去する基材除去工程とを行ない、上記担体物質に上記貴金属を担持してなる貴金属担持触媒を得ることを特徴とする貴金属担持触媒の製造方法にある。

【0007】上記発明において最も注目すべきことは、基材表面に触媒成分を分散付着させ、次いでその上に担体物質を被覆し、次いで上記基材を除去することにある。

【0008】次に、本発明の作用効果につき説明する。本発明においては、基材表面に触媒成分を分散付着させるため、触媒成分は粒子サイズの小さい触媒成分として高分散配置される。そして、その上に担体物質が被覆される。そのため、触媒成分は、担体物質の表面に、略均一に、密度高く、粒状に高分散された状態にある。それ故、本発明により得られた触媒は触媒活性が高い。

【0009】また、後述する図1に示すごとく、触媒成分の粒子の後方部分が担体物質に埋め込まれた状態にあるため、触媒成分と担体物質との相互作用が強く、触媒成分の動きが制限される。それ故、触媒成分同志が結合して粒成長するシンタリングを起しにくい。それ故、本発明により得られた触媒は、耐久性に優れている。また、得られた貴金属担持触媒に、更に上記貴金属付着工程と上記担体被覆工程と貴金属化及び担体化工程を繰り返すことにより、更に高活性な触媒を得ることが可能である。

【0010】次に、まず、上記触媒成分付着工程につき説明する。本発明において、基材としては、多孔質基材が特に作用効果が大きい。多孔質基材とは、表面に多数の孔を有する基材をいう。このような多孔質基材としては、例えば活性炭等の多孔質炭素、多孔質アルミや多孔質タンタル等の多孔質金属、多孔質シリカ、多孔質アルミナ、多孔質アルミナシリカ、多孔質酸化ルテニウム、多孔質酸化バナジウム、多孔質酸化インジウム、多孔質酸化錫、多孔質酸化ニッケル等の金属および／または半金属の導電性を持つ酸化物からなる多孔体、或いはポリオレフィン、ポリウレタン等の高分子発泡体などを用いることができる。

【0011】上記の中、特に活性炭は比表面積が高く、貴金属を多量に分散付着できるので、好ましい。また、上記基材としては、酸処理・酸／塩基処理等により除去しやすいものが好ましい。特に活性炭は、焼成等により容易に除去できるのでより好ましい。

【0012】次に、上記触媒成分としては貴金属又はCO<sub>2</sub>等の助触媒が挙げられる。貴金属としては、貴金属担持触媒の用途に応じて、Pt、Rh、Pd、Ir、Ruなどを用いることができる。上記基材の表面に貴金属等の触媒成分を分散付着させる貴金属付着工程として

は、例えばCVDコート法、溶液浸漬法、後述する超臨界コート法を用いることができる。特に超臨界コート法は、均一な触媒成分層を短時間で形成することができるので、より好ましい。

【0013】上記CVD法は、減圧下に上記貴金属等の触媒成分を上記表面に蒸着させる方法である。また、上記溶液浸漬法は例えば貴金属塩（例えば塩化白金塩）の水溶液等の溶液中に、上記基材を浸漬する方法である。

【0014】また、上記超臨界コート法は、超臨界流体に触媒成分の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、該前駆体流体に対して、反応開始剤を含有させた基材を接触させて、上記前駆体と反応開始剤とを反応させ、該基材の表面に反応生成物としての貴金属等の触媒成分もしくはその前駆体をコーティングするコート工程とからなる。

【0015】上記超臨界流体とは、通常、物質の臨界点以上の温度及び圧力下におかれた流体を示す。しかし、本発明における超臨界流体とは、少なくとも臨界点の温度以上である流体であり、圧力は上記の定数の範囲である必要はない。この状態の流体は、液体と同等の溶解能力と、気体に近い拡散性、粘性を有する物質である。そのため、微細孔内にまで容易、かつ迅速に多量の反応前駆体を運ぶことができる。上記溶解能力は、温度、圧力、エントレーナー（添加物）等により調整できる。

【0016】上記の超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セコブタノール、tertブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、水、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

【0017】また、反応前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナーとして用いることができる。

【0018】上記の貴金属の反応前駆体としては、貴金属のアルコキシド、貴金属のアセチルアセテート、貴金属の有機酸塩、貴金属の硝酸塩、貴金属のオキシ塩化物、貴金属の塩化物等の単独、又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

【0019】上記の反応開始剤としては、上記反応前駆体に対するものとして水がある。OH基などの多孔質基材の表面官能基を反応開始剤として用いることもできる。

【0020】上記反応開始剤を上記基材に含有させる方法としては、例えば気相接触法、液相接触法等がある。基材が細孔を有する場合、反応開始剤を含む気体、液体と接触させることで容易に、反応開始剤を含有させるこ

とができる。反応生成物である貴金属層のコーティング厚みは、反応開始剤の量および/または反応前駆体の量を調整することによって、クラスターから層状にまで調整できる。

【0021】例えば、反応開始剤が水および/またはOH基等の基材の表面官能基であり、基材が活性炭の場合、活性炭中の水分量は、活性炭が接する雰囲気中の水分量を調整することにより、活性炭の表面積、等温吸着線等のデータをもとに加減できる。また、OH基等の活性炭の表面官能基の量は、活性炭の賦活条件を最適化することによって調整できる。このようにして、所定の貴金属を数原子のクラスターから種々の厚みにまで設計することが可能である。

【0022】なお、従来、多孔質基材の表面に貴金属を担持する方法としては、貴金属塩を水、エタノール等の溶媒に溶かして、これを多孔質基材の表面にコートする方法が提案されている。しかし、このように液体を溶媒とした溶液のコート方法では、液体の表面張力が高いため、多孔質基材の細孔内まで十分に溶媒が入らず、コート層が基材の細孔を塞いでしまうことがある。そのため、この方法では多孔質基材自体は比表面積が大きいものの、この表面を十分に活用して、貴金属を分散付着させることは困難である。

【0023】次に、上記担体被覆工程について説明する。本工程においては、上記のごく多孔質基材の孔壁表面に分散付着させた触媒成分としての貴金属の上に担体物質を被覆する。担体物質は、例えば孔壁表面の全表面を被覆するように形成する。上記担体物質としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属、有機高分子などがある。上記金属酸化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO_2$ などがある。

【0024】金属窒化物としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化炭素などがある。金属炭化物としては、炭化カルシウム、炭化ケイ素、炭化タングステン、炭化鉄、炭化ナトリウム、炭化ホウ素、炭化マンガン等がある。また、有機高分子としては、ポリオレフィン、ポリウレタンなどの発泡高分子をはじめ各種有機高分子を担体として使用することができる。上記担体物質を被覆する方法としては、上記貴金属付着工程に示したCVDコート法、溶液浸漬法、超臨界コート法がある。

【0025】上記の超臨界コート法は、上記金属酸化物等の担体物質用の原料（例えば、Al、Si等の金属の化合物）からなる反応前駆体を超臨界流体に溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、該前駆体流体に対して反応開始剤を含有させると共に、上記貴金属を分散付着させた基材を接触させて、上記前駆体と反応開始剤とを反応させ、上記貴金属及び基材表面上に反応生成物である担体物質をコーティングするコート工程とからなる。

【0026】上記の反応前駆体としては、上記金属酸化物及び金属塩化物を構成する金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物等がある。また、上記有機高分子を構成する有機モノマー、有機ダイマー、有機トリマー、有機テトラマーなどを用いることが可能である。そして、それらの1種又は2種以上よりなる化合物および／または、それら化合物の1種又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。また、必要に応じてコート工程を繰り返すことにより、頑丈な担体を作製できる。

【0027】次に、基材除去工程としては、基材が活性炭等の多孔質炭素の場合は、酸化雰囲気下で加熱し、炭素を酸化して、一酸化炭素および／または二酸化炭素に分解し、基材を除去する方法がある。この加熱時に、上記の担体物質原料は、金属酸化物等の担体物質に変化する。また、超臨界コート法において用いた上記貴金属の反応前駆体、或いは上記溶液浸漬法において用いた貴金属塩は、上記の加熱時に触媒成分としての貴金属に変化する。

【0028】また、上記基材除去において、上記基材が多孔質金属の場合は、塩酸、フッ酸等の酸や、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリにより溶解し、基材を除去することができる。この場合、上記担体物質原料は加熱や、重合促進剤の添加などにより、上記基材の除去工程よりも前に担体物質に変化させておくことが好ましい。また、貴金属塩の貴金属化は、上記基材の除去の前又は後に、加熱もしくは光照射等の処理により行う。

【0029】特に、上記担体物質が有機高分子である場合においては、上記の酸化雰囲気下での加熱による基材除去は好ましくなく、上記酸、アルカリもしくは有機溶剤を用いた基材の溶解除去が好ましい。以上の工程により、担体物質に貴金属等の触媒成分を担持した、触媒が得られる。

【0030】本発明により得られた触媒は、触媒成分としての貴金属などを選択することにより、排気ガス浄化用、石油化学工業用、煙道ガス浄化用、有機物分解用等多くの用途に用いることができる。

#### 【0031】

##### 【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる、貴金属担持触媒の製造方法につき、図1を用いて説明する。本例の製造方法は、基材1の表面11に貴金属2を分散付着させる貴金属付着工程（図1A、B）と、該貴金属2の上に担体物質3を被覆する担体被覆工程（図1B、C）と、その後、上記基材1を除去する基材除去工程（図1C、D）とを行なう。これにより、上記担体物質3に上記貴金属2を担持してなる貴金属担持触媒20を得る（図1D）。

【0032】本例によれば、基材1の表面11に貴金属2を分散付着させるため、貴金属2は粒子サイズの小さい触媒成分として高分散配置される。そして、その上に担体物質3が被覆される。そのため、貴金属2は、担体物質3の表面に、略均一に、密度高く、粒状に高分散された状態にある。それ故、貴金属担持触媒は触媒活性が高い。

【0033】また、図1（D）に示すごとく、貴金属2の粒子の後方部分が担体物質3に埋め込まれた状態にあるため、貴金属2と担体物質3との相互作用が強く、貴金属2の動きが制限される。それ故、貴金属2同志が結合して粒成長する、シンタリングの抑制効果が大い。それ故、本例より得られた貴金属担持触媒20は、耐久性に優れている。

#### 【0034】実施形態例2

次に、実施例及び比較例につき説明する。

（実施例1）本例は、貴金属付着工程及び担体被覆工程を、超臨界コート法により行なった。即ち、高圧反応器内において、基材としての活性炭繊維（大阪瓦斯、リノベスA）の存在下で、貴金属の反応前駆体としての白金ジアセチルアセトナト錯体  $\{Pt(acac)_2\}$  を溶解したアセトン溶液（0.7g/l）を、超臨界二酸化炭素（150℃、345atm）に溶解させた。この状態で3時間保持した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾燥し、前駆体Aを得た（貴金属付着工程）。

【0035】次に、上記の前駆体Aの存在下で、反応前駆体としての担体物質原料のテトラエチルオルトシリケート（TEOS）2mlを超臨界二酸化炭素（150℃、345atm）に溶解させた。この状態で3時間保持した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した（担体被覆工程）。

【0036】その後、室温で10時間乾燥した後、空气中、500℃で2時間熱処理を施し、上記多孔質基材を除去すると共に上記TEOSを酸化して $SiO_2$ からなる担体物質とした（基材除去工程）。また、上記加熱により、上記白金ジアセチルアセトナト錯体は触媒成分としてのPtとなる。

【0037】これにより、 $SiO_2$ の担体物質にPtを担持した貴金属担持触媒を得た。

【0038】（実施例2）本例は、貴金属付着工程は超臨界コート法を、担体被覆工程は溶液浸漬法を用いた。実施例1と同様に、活性炭繊維（大阪瓦斯 リノベスA）の存在下で、白金ジアセチルアセトナト錯体  $\{Pt(acac)_2\}$  の溶解したアセトン溶液（0.7g/l）を超臨界二酸化炭素（150℃、345atm）に溶解させた。この状態で3時間保持した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾燥し、前駆体Aを得た（貴金属付着工程）。

【0039】次に、前駆体Aをテトラエチルオルトシリ

ケート (TEOS) に室温で浸漬した。次いで、ろ過することにより余剰のTEOSを取り除いた後、室温で10時間乾燥した。次いで、空气中、500℃で2時間熱処理を施し、実施例1と同様の、SiO<sub>2</sub>担体にPtを担持した貴金属担持触媒を得た。

【0040】(比較例1) シリカからなる多孔体1gに、該多孔体120gに対してPtが2gになるように、ジニトロジアンミン白金塩水溶液を定量して加え、1時間、室温で攪拌した後、加熱し、蒸発乾固した。そ

れを空气中、500℃で2時間熱処理を施し、上記白金塩をPtとなし、上記多孔体にPtを担持した貴金属担持触媒を得た。

【0041】『評価法』上記各貴金属担持触媒について、空气中、900℃で5時間、加熱処理することにより、耐久試験を行った。そして、それぞれのPtの粒径をX線回折により求めた。その結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

(表1)

試料	初期のPt粒径	耐久後のPt粒径
実施例1	感度以下	20nm
実施例2	感度以下	30nm
比較例1	感度以下	110nm

【0043】上記表1より知られるごとく、耐久試験前における触媒成分としてのPtは、いずれの貴金属担持触媒においても、X線回折によって感知できる大きさ以下の微細粒径であった。しかし、上記耐久試験後においては、比較例では粒成長のためにPt粒径が110nmと大きくなっている。これに対して、本例にかかる実施例1、2においては、粒成長が極めて少ないことが分る。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、担体に対して貴金属等

の触媒成分が高分散配置されており、かつ耐久性の優れた触媒の製造方法を提供ことができる。

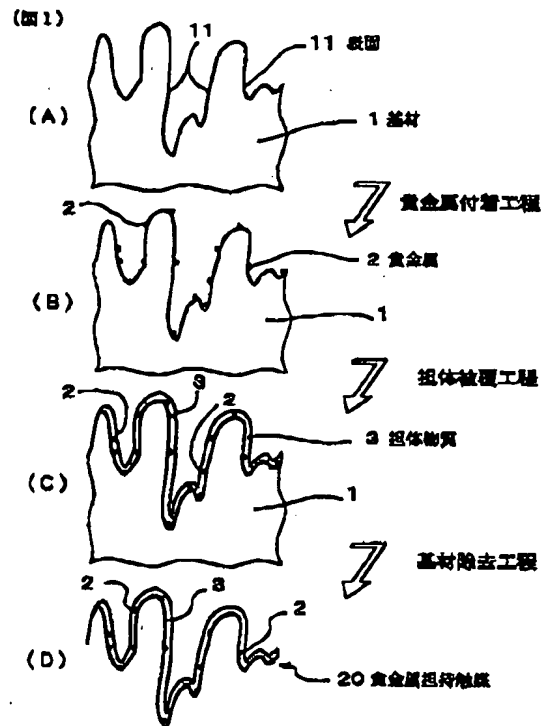
【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、貴金属担持触媒の製造方法の工程を示す説明図。

【符号の説明】

- 1... 基材、
- 11... 表面、
- 2... 貴金属、
- 3... 担体物質、

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 若山 博昭

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 稲垣 伸二

愛知県愛知郡長久手町大字長秋字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA09 BA02B

BC32A BC33A BC69A EB19

ED06 FA02 FB14 FB30 FB31

FB77 FB80



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063891

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C11D 7/50

B01D 11/00

C07B 63/00

C11D 7/02

(21)Application number : 10-230781

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 17.08.1998

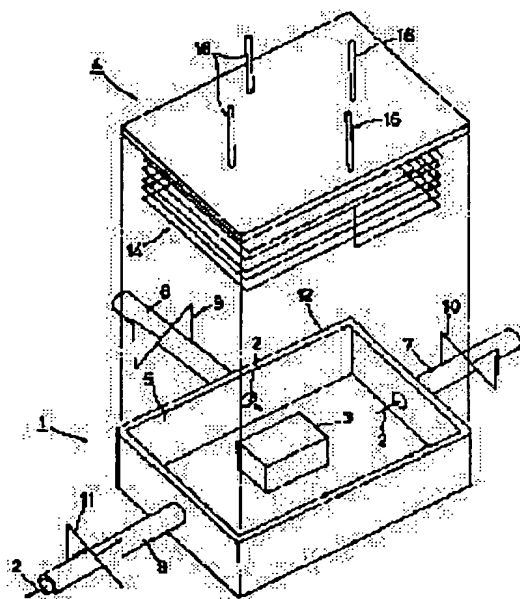
(72)Inventor : SATO YOSHIYUKI  
TSURUMI SHIGEYUKI  
NISHI SHIRO  
TAKESHITA YUKITOSHI

## (54) WASHING APPARATUS BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remote PCB without use of an organic solvent to increase detergent efficiency.  
SOLUTION: A heating apparatus 14 and an oscillator are mounted on a cover 4 of a chamber 1 in which an item to be washed 3 is disposed and these apparatuses are connected to a power supply via a terminal 16.

Supercritical carbon dioxide is supplied into a chamber 1 through a pipe 6 to be contacted with the item to be washed 3 and solubilize to remove PCB attached on the item to be washed 3. When the item to be washed 3 is heated by the heating apparatus 14 or oscillated by the oscillator, molecular mobility of PCB is activated to increase solubility and then the detergent efficiency by the supercritical carbon dioxide is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**